

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-067190

(43)Date of publication of application : 17.04.1985

(51)Int.Cl. B41M 5/00
// D21H 1/10
D21H 1/38

(21)Application number :	58-174329	(71)Applicant :	RICOH CO LTD	
(22)Date of filing :	22.09.1983	(72)Inventor :	AKUTSU	HIDEKAZU
			FUJII	TADASHI
			MURAKAMI	KAKUJI
			ARIGA TAMOTSU	

(54) INK JET RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an ink jet recording medium capable of recording images with enhanced water resistance and light resistance, comprising a water-soluble salt of an at least bivalent metal and a cationic organic substance in combination.

CONSTITUTION: The recording medium for use in ink jet recording using a water-base ink comprises at least one metal having a valency of not less than 2, e.g., $AlCl_3$, $ZnSO_4$ or $CaCl_2$, and at least one cationic organic substance, e.g., decylamine acetate, cetyltrimethylammonium bromide, a polyamide or a polyamine in combination on the surface of a base such as an ordinary paper, no-sized paper or a hygroscopic plastic film. With the recording medium, it can be contrived to enhance water resistance and light resistance of recorded images and to fasten the same.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-67190

⑬ Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)4月17日

B 41 M 5/00
// D 21 H 1/10
1/38

7381-2H
7921-4L
7921-4L

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 インクジェット記録用媒体

⑯ 特 願 昭58-174329

⑰ 出 願 昭58(1983)9月22日

⑱ 発 明 者	坪 英 一	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑱ 発 明 者	藤 井 唯 士	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑱ 発 明 者	村 上 格 二	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑱ 発 明 者	有 賀 保	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	株式会社リコー内
⑲ 出 願 人	株 式 会 社 リ コ ー	東京都大田区中馬込1丁目3番6号	
⑳ 代 理 人	弁 理 士 小 松 秀 岳	外1名	

明 細 書

1. 発明の名称

インクジェット記録用媒体

2. 特許請求の範囲

(1) 水性インクによるインクジェット記録に用いる記録媒体であって、支持体表面に2価以上のイオン価数を有する水溶性金属塩の1種以上とカチオン性有機物質の1種以上とを合せ持つことを特徴とするインクジェット記録用媒体。

3. 発明の詳細な説明

技術分野

本発明はインクジェット記録に用いる記録用媒体に関し、特に耐水性の優れた記録画像が得られる記録用媒体である。

従来技術

インクジェット記録用インクの色材は噴射信頼性と画像濃度との特性の兼ね合いで水への溶解性の高いものを用いる。そのためインクジェット画像は水に濡れると流れ落ちたり、

にじんだりする欠点を有していた。

従来その改善策として、例えばインクジェット記録後に、記録媒体表面に耐水処理剤水溶液を塗布処理する方法があるが、(特開昭55-150396号公報等)装置が大型化したり、画像のにじみ等を生じ問題点が少なくない。

又、記録媒体をあらかじめポリカチオン高分子電解質にて処理する方法もあるが(特開昭56-84992号公報等)、ポリカチオン処理画像は耐光性が悪く実使用に問題がある。

さらに記録媒体表面を2価以上の金属塩にて処理して堅牢化を計る方法もあるが(特開昭56-86789号公報等)、この方法は色調の変化が大きく、特にフルカラー再現には問題があり、又、粉体での粉落ちが生じる問題がある。

目 的

本発明は、記録画像の耐水性と耐光性を改善し、堅牢化を計るインクジェット記録用媒体を提供するものである。

成

本発明は水性インクによるインクジェット記録に用いる記録媒体であって、支持体表面に2面以上のイオン価数を有する水溶性金属塩の1種以上とカチオン性有機物質の1種以上とを合せ持つことを特徴とするインクジェット記録用媒体である。

すなわち、本発明は2価以上の水溶性金属塩とカチオン性有機物質とを混合して媒体に用いれば、記録画像の耐水性、耐光性の両方の特性が共に十分に満足することを見出してなされたものである。

上記水溶性金属塩の具体例としては下記のもの挙げられる。

<2価> $MgCl_2$ 、 $CaBr_2$ 、
 $CaCl_2$ 、 $Ca(NO_3)_2$ 、
 CaI_2 、 $ZnCl_2$ 、 $ZnBr_2$ 、
 ZnI_2 、 $Zn(ClO_3)_2$ 、
 $ZnSO_4$ 、 $Zn(NO_3)_2$ 、
 SrI_2 、 $SrBr_2$ 、 $SrCl_2$ 、

$Sr(NO_3)_2$ 、 $BaCl_2$ 、
 $Ba(NO_3)_2$ 、 $Ba(OH)_2$ 、
 BaI_2 、 $BaBr_2$ 、
 $Fe(NO_3)_2$ 、
 $Ni(NO_3)_2$ 、 $Ni(SO_4)$ 、
 $NiCl_2$ 、 $CuCl_2$ 、
 $CuSO_4$ 、

<3価> $AlCl_3$ 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、
 $Al(NO_3)_3$ 、 $ScCl_3$ 、
 $Sc(NO_3)_3$ 、
 $Sc_2(SO_4)_3$ 、
 $Ga(NO_3)_3$ 、 $GaCl_3$ 、
 $Ga_2(SO_4)_3$ 、 $InCl_3$ 、
 $Fe(NO_3)_3$ 、各種ミョウバン、

<4価> $TiCl_4$ 、 $GeCl_4$ 、
 $Zr(SO_4)_2$ 、 $SnCl_4$ 、
 $Sn(SO_4)_2$ 、
 $Pb(CH_3COO)_2$ 、

特に好ましくは、

$AlCl_3$ 、 $Al_2(SO_4)_3$ 、

$Al(NO_3)_3$ 、 $ZnCl_2$ 、 $ZnSO_4$ 、
 $SnCl_4$ 、 $CaCl_2$ 、 $MgCl_2$ 、
 $InCl_3$ が好ましい。

上記の処理剤の1種又は数種の混合を用いることもよく、これらのものは白色度、無公害性、耐水効果、染料色調変化、耐光効果の各項目において、優れていた。これらの処理剤の記録媒体への含有量は $0.1 g/m^2$ 以上特に好ましくは、 $0.4/m^2$ 以上 $3.0 g/m^2$ 以下の含有量が良い。

一方カチオン性有機物質としては大別すると3種あり、アルキルアミン、4級アンモニウム塩、ポリアミンがある。アルキルアミンの具体例としては、

デシルアミン酢酸塩、ウンデシルアミン酢酸塩、ドデシルアミン酢酸塩、トリデシルアミン酢酸塩、テトラデシルアミン酢酸塩、ペンタデシルアミン酢酸塩、ヘキサデシルアミン酢酸塩、ヘプタデシルアミン酢酸塩、オクタデシルアミン酢酸塩、ノナデシルアミン酢

酸塩、エイコデシルアミン酢酸塩、又は上記アルキルアミンの塩酸塩が示される。

これらの処理剤の記録媒体への含有量は $0.05 g/m^2$ 以上好ましくは、 $0.2 g/m^2$ 以上の含有量が良い。

4級アンモニウム塩としては、

ラウルトリメチルアンモニウムブロマイド又はクロライド、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド又はクロライド、オクタイソキノリウムブロマイド又はクロライド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロマイド又はクロライド、があり記録媒体への含有量は $0.1 g/m^2$ 以上が良い。

又ポリアミンとしては、

ポリアミドポリアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリエチルアミン-エビクロルヒドリン、ポリジメチルアミノエチルメタクリレート、ポリアルキルアンモニウム等、

さらに、塩基性ラテックスとしては、

ポリアミンラテックス、アルキルアンモニウムラテックス等があり記録媒体への含有量は $0.05 \text{ g}/\text{m}^2$ 以上が良い。

次に単層型の記録媒体の作成方法としては、支持体としては、普通紙、ノーサイズ紙、吸水性プラスチックフィルム等に前記処理剤の溶液又は分散液を浸漬又は塗布し記録媒体を得る。又多層型記録媒体は支持体と処理剤含有表面層より構成され、主な構成組成は、

1. 結着剤 2. 顔料 3. 耐水改良剤よりなり、その他分散剤等の微量の添加剤で構成されている。又支持体はインク液を十分に吸収する部材、又はまったくインク液吸収能力のない部材でもよく、例えばセルロース主体の紙、合成紙、プラスチックフィルム、ガラス、金属板又は箔でも良い。

表面記録層の結着剤の具体的な例としては、下記のA樹脂系、Bラテックス系が挙げられる。

A. 樹脂系

酸化澱粉、エーテル化澱粉、エステル化澱粉、デキストリン、カゼイン、ゼラチン、アラビアゴム、植物性蛋白、セルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、無水マレイン酸樹脂、酢酸ビニルポリマー、ポリビニルブチラール、ポリアクリルアミド等の一種又は数種の混合、上記ポリマー相互のコポリマー及び変性ポリマー、

B. ラテックス系

ポリ酢酸ビニル重合体ラテックス、スチレン-イソブレン共重合体ラテックス、スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス、アクリル重合体ラテックス、アクリル-酢酸ビニル共重合体ラテックス、メチルメタアクリレート-ブタジエン共重合体ラテックス及び共重合体等の変性物及び2種以上の混合物表面記録層の顔料の具体的な例としては、

クレー、タルク、けいそう土、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、チタンホワイト、ケイ酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化ケイ酸アルミニウム、水酸化アルミニウム、ゼオライト等が挙げられ、白色度、分散性、物質の安定性から好ましくは、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、チタンホワイトがよい。

記録媒体の作成方法としては、支持体に顔料と結着剤を主成分とする分散液を、ブレード塗布法、エアナイフ塗布法、ロール塗布法、ワイヤーバー塗布法、スプレー塗布法、グラビア塗布法、リバースローラー塗布法等で塗布し、温風又は加熱により乾燥後、塗布量 $0.1 \text{ g}/\text{m}^2$ から $60 \text{ g}/\text{m}^2$ 好ましくは $3 \text{ g}/\text{m}^2$ から $20 \text{ g}/\text{m}^2$ の表面記録層を設け、次に耐水改良剤の $0.1\text{wt}\%$ から $30\text{wt}\%$ の水溶液を上記表面記録層形成塗布法の一塗布

法を用いて塗布し、乾燥させる。

次にこの記録体を加熱加圧カレンダー法を用い加熱温度 50°C から 200°C 好ましくは 60°C から 120°C 圧力 $10 \text{ kg}/\text{cm}$ から $150 \text{ kg}/\text{cm}$ 好ましくは $50 \text{ kg}/\text{cm}$ から $80 \text{ kg}/\text{cm}$ でカレンダーを行うとより良い記録体となる。

又表面記録体の形成する時、顔料、結着剤、耐水改良剤、その他の添加剤を同一に分散し、塗布し、乾燥し、カレンダーをかけて記録媒体を作ってもよい。

つぎに実施例並びに比較例について述べる。

実施例 1

炭酸カルシウム粉末	45重量部
シリカ粉末	25重量部
カゼイン	3重量部
メチルメタアクリレート	
ブタジエン共重合体ラテックス (固形分用)	25重量部
水	60重量部
サンフィックス 555 (三洋化成)	3重量部

上記組成物をボールミル分散法にて12時間分散させ、その分散液をドクターブレード法にて固形分付着量 $15 \text{ g}/\text{m}^2$ として $95 \mu\text{m}$ 厚の上質紙上へ塗布し、 120°C で5分乾燥し、コート層の形成を完了した。

次に塩化アルミニウム 2wt%、水溶液をエアナイフ塗布法によりウェット塗布量 $35 \text{ g}/\text{m}^2$ 付着させ、 110°C で8分間乾燥し、次に 80°C 、 $65 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の加熱、加圧カレンダーで表面の平滑性を上げインクジェット用記録媒体とした。これをサンプル(A)とする。

比較例 1

実施例 1 の塩化アルミニウム 2wt% 水溶液の塗布工程を除き、他は実施例 1 と同じに作ったインクジェット用記録媒体をサンプル(B)とする。

これらの記録媒体を次の方法で評価を行った。

1. 平滑度

バックマン平滑度測定(JIS法)

2. 白色度測定

ハンター白色度測定法(JIS法)

3. 印字色評価

GATF色評価法により色相誤差、グレーネスを評価

4. 表面記録層強度測定

鉛筆ひっかき表面硬度試験(JIS法)

5. 印字画像の乾燥性

インクジェット印字装置で印字し、印字後 1秒、3秒、5秒と縋紙を押しあて、縋紙へのインク転写で乾燥性を評価する

6. 画像耐水テスト

30°C の水に1分間浸漬させ、浸漬前と後での画像濃度の変化量を濃度褪色率として評価

7. 画像耐光テスト

カーボンアーク灯に8時間照射させ、その時の色反射濃度の褪色率を評価
変化量/初期値 $\times 100$

実施例 2

$18 \text{ g}/\text{m}^2$ 付着させ、 115°C で10分乾燥し、次に 85°C 、 $70 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の加熱加圧カレンダーで表面処理し、インクジェット用記録媒体サンプル(C)とした。

比較例 2

実施例 2 の表面形成層材のセチルトリメチルアンモニウムクロライド及びポリアミン縮合体を除き、又硝酸アルミニウム 5wt% 水溶液のウェット付着量 $30 \text{ g}/\text{m}^2$ として工程自体は実施例 2 と同様にしてサンプル(D)を得た。

実施例 3

ポリアミン縮合体

(黒田化学工業製フィックスFM) 5重量部

塩化スズ

2重量部

水

93重量部

上記水溶液をエアナイフ塗布法により、市販インクジェット用記録紙(サイズ度3secのR-17紙)にウェット付着量 $25 \text{ g}/\text{m}^2$ で塗布 105°C で12分の乾燥を行い、インクジェ

シリカ粉末	25重量部
炭酸マグネシウム粉末	45重量部
スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス (固形分)	30重量部
ポリビニルアルコール(クラレ 205)	
	5重量部
カゼイン	3重量部
セチルトリメチルアンモニウムクロライド	1重量部
ポリアミン縮合体 (森本化学製モーリンフィックス3p)	
	1重量部
水	70重量部

前記組成物をホモジナイザーを用い、十分な分散を得て、その分散液をメタリングバー塗布法にて固形分付着量 $10 \text{ g}/\text{m}^2$ として $85 \mu\text{m}$ 厚の中質紙上へ塗布し、 115°C で12分乾燥し表面記録層を得た。

次に硝酸アルミニウムの 5wt% 水溶液をビードコーティング法によりウェット付着量

ット記録媒体サンプル(E)を得た。

実施例4

三發製紙型インクジェット記録用M8コート紙にAICI₃の5wt%水溶液とデシルアミン酢酸塩0.2wt%をウェット付着量40g/㎡でヴィード塗布法により塗布し、105℃で10分の乾燥を行いサンプル(F)とした。

実施例1と同様に特性評価を行った。

各サンプルの評価の印字用インクジェットは下記の組成のものである。

C. I. アシッドレッド92(ダイワ化成製

4重量部

ジエチレングリコール 15重量部

グリセリン 5重量部

デルトップ33(武田薬品) 0.5重量部

純水 75.5重量部

又、印字はリコー製JP-4100プリンターを使用して行った。

各サンプルの評価結果

サンプル	平滑度	白色度	色調評価	表面硬度	乾燥性	耐水性	耐光性
(A)	220	82	色相誤差 40	H	1秒	4%	7%
(B)	210	82	" 39	H	1秒	6%	42%
(C)	640	84	" 42	HB	1秒	2%	6%
(D)	610	84	" 45	HB	1秒	15%	7%
(E)	80	81	" 48	—	1秒	5%	9%
(F)	190	82	" 42	H	2秒	2%	9%

効果

上記試験結果から明らかとなり、本発明記録媒体を用いてインクジェット記録をしたところ、他の特性を何等損うことなく、記録画像の耐水性、耐光性を共に改善することができる。